

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 499 931 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **92102161.4**

51 Int. Cl.⁵: **B01D 53/36**

22 Anmeldetag: **10.02.92**

30 Priorität: **22.02.91 DE 4105534**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.08.92 Patentblatt 92/35

64 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT

71 Anmelder: **BAYER AG**

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)
Anmelder: **VOLKSWAGEN**
AKTIENGESELLSCHAFT

W-3180 Wolfsburg(DE)

72 Erfinder: **König, Axel, Dr.-Ing.**
Galgenkamp 13
W-3180 Wolfsburg 21(DE)
Erfinder: **Held, Wolfgang, Dr.-Ing.**
Wilhelmstrasse 1
W-3180 Wolfsburg 11(DE)
Erfinder: **Standt, Ulrich-Dieter, Dr.**
Wittenacker 5
W-3174 Meine-Wed(DE)
Erfinder: **Puppe, Lothar, Dr.**
Am Weiher 10A
W-5093 Burscheld(DE)

54 **Verwendung eines Katalysators zur Verringerung der Partikelmenge und/oder -größe im Dieselabgas.**

57 Zur Verringerung der Partikelmenge und/oder der Partikelgröße im Abgas einer Dieselmachine findet ein zeolithhaltiger Katalysator Einsatz, der im Abgas enthaltene, bei den dort herrschenden Temperaturen kondensierende und sich dann an Rußpartikel anlagernde langkettige Kohlenwasserstoffe crackt.

EP 0 499 931 A1

Die Erfindung betrifft die Verwendung eines Katalysators zur Verringerung der Partikelmasse und/oder -größe im Abgas einer Dieselmachine mittels eines Zeolithhaltigen Katalysators mit sauren Eigenschaften.

Bekanntlich besteht ein Problem beim Einsatz von Dieselmachines, insbesondere als Antriebsmaschinen für Kraftfahrzeuge, darin, daß Dieselmachines Rußpartikel emittieren, deren Austritt in die Umwelt nur mit Schwierigkeiten verhindert werden kann.

Eine bekannte übliche Maßnahme zum Verhindern des Austritts der Rußpartikel besteht im Einsatz von Filtern, Nachteilig bei derartigen Filtern ist die Gefahr des Zusetzens durch die Rußpartikel nach relativ kurzer Betriebszeit, Demgemäß müssen Maßnahmen zum Regenerieren der Partikelfilter getroffen werden, die beispielsweise in einem kurzzeitigen Erhitzen derselben durch geeignete Vorrichtungen auf die Zündtemperatur der abgelagerten Rußpartikel bestehen. Derartige Vorrichtungen sind aufwendig und teuer und stellen z.B. für Diesel-Pkw noch keine technische Lösung dar.

Es ist auch bekannt, auf katalytischem Wege die Partikelmasse zu verringern. Hierzu werden Oxidationskatalysatoren eingesetzt, die Platin als aktive Komponente enthalten. Nachteilig bei derartigen Edelmetallkatalysatoren ist, daß sie zwar durch Oxidation der langkettigen Kohlenwasserstoffe im Abgas die Partikelmasse verringern, aber auch oxidierend auf den SO_2 -Bestandteil der Abgase wirken, Die damit verbundene Sulfatbildung macht die Partikelmasse hygroskopisch und kann sogar zur Erhöhung der Partikelmasse führen, Daneben ist mit einer Ablagerung von Sulfatpartikeln auf dem Katalysator zu rechnen, wodurch die Wirksamkeit beeinträchtigt werden kann.

Aufgabe dieser Erfindung ist es nun, eine Lösung zu finden, die die beschriebenen Nachteile nicht beinhaltet.

Es wurde nun gefunden, daß Zeolith-haltige Katalysatoren mit sauren bzw. crackenden Eigenschaften die Partikelmasse und/oder -größe und die Kohlenwasserstoffmenge verringern, ohne jedoch das SO_2 im Abgas zu Sulfaten zu oxidieren.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist nun die Verwendung eines Katalysators zur Verringerung der Partikelmasse und/oder -größe im Abgas einer Dieselmachine mittels eines Zeolith-haltigen Katalysators mit sauren Eigenschaften.

Die Erfindung geht von der Erkenntnis aus, daß die Partikelmenge und die Partikelgröße zu einem wesentlichen Teil durch den Gehalt an langkettigen Kohlenwasserstoffen im Abgas bestimmt ist. Die Wirkung des erfindungsgemäßen Zeolith-haltigen Katalysators besteht darin, daß er im Abgas enthaltene langkettige Kohlenwasserstoffe in kurzkettige spaltet und zum Teil oxidiert, wodurch diese nicht mehr in der Lage sind, sich an die primären Rußpartikel anzulagern. Sofern diese zu einer geringfügig höheren Kohlenwasserstoff-Emission (im folgenden auch mit "HC" bezeichnet) führen, ist das infolge der bei Dieselmachines von vornherein niedrigen HC-Werte im Abgas unkritisch,

Die Möglichkeit, die Partikelemissionen durch den beschriebenen Katalysator zu verringern, beruht also auf einer Verringerung der Konzentration an anlagerungsfähigen Kohlenwasserstoffen im Abgas; diese sind darin je nach Motorbetriebszustand in unterschiedlichen Anteilen enthalten, was die verschiedenen Partikelemissionsminderungsgrade bedingt.

Die erfindungsgemäß verwendeten Zeolith-haltigen Katalysatoren weisen bevorzugt crackende Eigenschaften für langkettige und aromatische Kohlenwasserstoffe auf. Diese cracken die langkettigen Kohlenwasserstoffe im Abgasstrom, wobei kurzkettige Kohlenwasserstoffe entstehen, die zwar zu einer geringfügig höheren Kohlenwasserstoff-Emission führen, die aber infolge der bei Dieselmachines von vornherein niedrigen HC-Werte im Abgas unkritisch sind.

Für die erfindungsgemäße Verwendung besonders geeignete Zeolithe umfassen folgende Strukturtypen: Faujasite, Pentasile, Mordenite, ZSM 12, Zeolith β , Zeolith L, Zeolith η , ZSM 22, ZSM 23, ZSM 48, EU-1 u.a.

Bevorzugt weist der Zeolith vom Pentasil-Typ ein $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 25 bis 2000, besonders bevorzugt zwischen 40 und 600, auf.

Zeolithe sind durch die allgemeine Formel (I) charakterisiert:



Hierin bedeuten

- M^1 ein Äquivalent eines austauschbaren Kations, dessen Anzahl dem Anteil von M^2 entspricht;
- M^2 ein dreiwertiges Element, welches gemeinsam mit dem Si das oxidische Gerüst des Zeoliths bildet;
- n/m das $\text{SiO}_2/\text{M}^2\text{O}_2$ -Verhältnis
- q die Menge des absorbierten Wassers.

Zeolithe sind von ihrer Grundstruktur her kristalline Alumosilikate, die aus einem Netzwerk von SiO_4 -

bzw. M^2O_4 -Tetraedern aufgebaut sind. Die einzelnen Tetraeder sind mit Sauerstoffbrücken über die Ecken der Tetraeder untereinander verknüpft und bilden ein räumliches Netzwerk, das gleichmäßig von Kanälen und Hohlräumen durchzogen ist. Die einzelnen Zeolithstrukturen unterscheiden sich durch die Anordnung und Größe der Kanäle und Hohlräume sowie durch ihre Zusammensetzung. Als Ausgleich für die negative Ladung des Gitters, die durch den Anteil an M^2 zustande kommt, sind austauschbare Kationen eingelagert.

Die absorbierte Wasserphase qH_2O ist reversibel entfernbar, ohne daß das Gerüst seine Struktur verliert.

M^2 ist vielfach Aluminium, kann aber durch andere dreiwertige Elemente teilweise oder ganz substituiert sein.

Eine ausführliche Darstellung von Zeolithen ist beispielsweise in der Monographie von D.W. Breck "Zeolithe Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Use", J. Wiley & Sons, New York, 1974, gegeben. Eine weitere Darstellung, insbesondere der SiO_2 -reicheren Zeolithe, die für katalytische Anwendung interessant sind, findet sich in der Monographie von P.A. Jacobs and J.A. Martens "Synthesis of High-Silica Aluminosilicate Zeolith", Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 33, Ed. B. Delmon und J.T. Yates, Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo 1987.

In den erfindungsgemäß verwendeten Zeolithen ist M^2 ein oder mehrere Elemente aus der Gruppe Al, B, Ga, In, Fe, Cr, V, As und Sb, in bevorzugter Weise ein oder mehrere Elemente aus der Gruppe Al, B, Ga und Fe.

Als austauschbare Kationen M^1 können die genannten Zeolithe beispielsweise solche des Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, sowie Übergangsmetallkationen wie z.B. Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Ta, W, Re, Pt enthalten. Ebenfalls geeignet sind Kationen der seltenen Erdgruppe und Protonen.

Bevorzugt weist der erfindungsgemäß verwendete Zeolith eines oder mehrerer der Übergangselemente Cu, Ni, Co, Fe, Cr, Mn und/oder V auf besonders bevorzugt enthält er Cu.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind solche Zeolithe der vorher genannten Struktur-Typen, bei denen mindestens ein Teil der Metallkationen gegen Wasserstoffionen ausgetauscht worden sind, bevorzugt 50 - 100%, besonders bevorzugt 80 - 100% aller ursprünglich vorhandenen Metallkationen.

Die sauren H^+ -Formen der Zeolithe werden bevorzugt dadurch hergestellt, daß man Metallionen gegen Ammoniumionen austauscht und den so ausgetauschten Zeolith anschließend calciniert. Eine Wiederholung des Austauschverfahrens und nachgeschalteter Calcinierung unter definierten Bedingungen führt bei Zeolithen des Faujasit-Typs zu sogenannten ultrastabilen Zeolithen, die durch diesen Dealuminierungsvorgang thermisch und hydrothermal stabiler werden. Eine weitere Möglichkeit, SiO_2 -reiche Zeolithe vom Faujasit-Typ zu erhalten, besteht in der gezielten Behandlung des wasserfreien Zeoliths bei höheren Temperaturen ($\geq 150^\circ C$) mit $SiCl_4$. Hierbei wird Aluminium entfernt und gleichzeitig Silicium in das Gitter eingebaut. Die Behandlung mit Ammoniumhexafluorosilicat führt unter bestimmten Bedingungen ebenfalls zu einem SiO_2 -reichen Faujasit.

Eine weitere Möglichkeit des Austausches von Protonen besteht darin, bei Zeolithen, die ein SiO_2/Al_2O_3 -Verhältnis von mindestens 5 aufweisen, das Verfahren mit Mineralsäuren vorzunehmen.

Ebenfalls bekannt ist, daß der Ionenaustausch mit dreiwertigen Seltenerd-Metallionen, einzeln und/oder als Gemische, die bevorzugt Lanthan- bzw. Cer-reich sein können, zu sauren Zentren vor allem beim Faujasit führt. Weiterhin ist bekannt, daß beim Eintausch von Übergangsmetallkationen in Zeolithe saure Zentren entstehen.

Die vorher beschriebenen Zeolithe mit sauren Zentren haben die katalytische Eigenschaft, Kohlenwasserstoffe zu cracken, d.h. in kleinere Bruchstücke zu zerlegen.

Nachfolgend sind in den Beispielen 1 bis 7 die Ergebnisse des erfindungsgemäßen Verfahrens mit zeolithischen Katalysatoren bei der Partikelkonversion und der Kohlenwasserstoffkonversion dargestellt. Durch die beispielhaften Ausführungsformen ist dabei keine Einschränkung der Erfindung zu sehen.

Die Ergebnisse wurden an einem 1,9 l Saugdieselmotor unter den in den Tabellen genannten Bedingungen (Drehzahl, effektiver Mitteldruck als Maß für die Leistung, Katalysatortemperatur) erhalten. Die Katalysatorgröße betrug 102 mm Durchmesser, 152 mm Länge.

50 Beispiel 1

H-Zeolith Y, dealuminierter, saurer Zeolith Y mit einem molaren SiO_2/Al_2O_3 -Verhältnis von 50.

Dreh- / zahl [1/min]	Pme [bar]	Temp. vor Katalysator [°C]	KW- Konversion [%]	Partikel Konversion [%]
----------------------------	--------------	----------------------------------	--------------------------	-------------------------------

2000	1	184	20	49
2000	4	357	21	28

Beispiel 2H-Zeolith Y, dealuminierter, saurer Zeolith Y mit einem molaren $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 12.

Dreh- / zahl [1/min]	Pme [bar]	Temp. vor Katalysator [°C]	KW- Konversion [%]	Partikel Konversion [%]
----------------------------	--------------	----------------------------------	--------------------------	-------------------------------

2000	1	184	14	34
2000	4	357	35	32

Beispiel 3H-ZSM5, saurer ZSM5 mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von ca. 60

Dreh- / zahl [1/min]	Pme [bar]	Temp. vor Katalysator [°C]	KW- Konversion [%]	Partikel Konversion [%]
----------------------------	--------------	----------------------------------	--------------------------	-------------------------------

2000	1	184	11	30
2000	4	357	27	25

Beispiel 4H-ZSM5, saurer ZSM5 mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von ca. 90

Dreh- / zahl [1/min]	Pme [bar]	Temp. vor Katalysator [°C]	KW- Konversion [%]	Partikel Konversion [%]
----------------------------	--------------	----------------------------------	--------------------------	-------------------------------

2000	1	184	14	36
2000	4	357	12	31

Beispiel 5

Se-Zeolith Y, Seltenerd-ausgetauschter, saurer Zeolith Y mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 4,9 und einem Austauschgrad von ca. 70%.

5	Dreh- zahl [l/min]	/	Pme [bar]	Temp. vor Katalysator [°C]	KW- Konversion [%]	Partikel Konversion [%]
	2000		1	187	17	37
10	2000		4	351	33	31

15 Beispiel 6

SE-Zeolith Y, Seltenerd-ausgetauschter, saurer Zeolith Y mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 4,9 und einem Austauschgrad von ca. 90%.

20	Dreh- zahl [l/min]	/	Pme [bar]	Temp. vor Katalysator [°C]	KW- Konversion [%]	Partikel Konversion [%]
	2000		1	185	30	46
25	2000		4	356	26	30

30 Beispiel 7

Cu-ZSM5, Cu-ausgetauschter, saurer ZSM5 mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von ca. 60 und einem Austauschgrad für Cu von ca. 70%.

35	Dreh- zahl [l/min]	/	Pme [bar]	Temp. vor Katalysator [°C]	KW- Konversion [%]	Partikel Konversion [%]
	2000		1	153	31,8	37,4
40	2000		4	307	25,0	38,7

45 Patentansprüche

1. Verwendung eines Katalysators zur Verringerung der Partikelmasse und/oder -größe im Abgas einer Dieselmachine, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ein Zeolith mit sauren Eigenschaften ist.
- 50 2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator für langkettige und aromatische Kohlenwasserstoffe crackende Eigenschaften aufweist.
3. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Zeolith vom Faujasit-Typ ist.
- 55 4. Verwendung gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Zeolith ein dealuminierter Faujasit ist.

5. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Zeolith vom Pentasil-Typ ist.
6. Verwendung gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Zeolith vom Pentasil-Typ ein $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 25 bis 2000, bevorzugt zwischen 40 bis 600, aufweist.
7. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Zeolith ein Zeolith vom Mordenit-Typ ist.
8. Verwendung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Zeolith ein dealuminierter Mordenit ist.
9. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Zeolith eines oder mehrere Elemente aus der Gruppe der Elemente der 2. Hauptgruppe des Periodischen Systems der Elemente und/oder der Seltenerd-Elemente enthält.
10. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Zeolith ein oder mehrere Übergangselemente enthält.
11. Verwendung gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Übergangselemente Cu, Ni, Co, Fe, Cr, Mn und/oder V sind.
12. Verwendung gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Zeolith als Übergangselement Cu enthält.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 10 2161

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
P, A	EP-A-0 462 593 (NIPPON SHOKUBAI) 27. Dezember 1991 * Seite 4, Zeile 32 - Zeile 37; Ansprüche 1-3 *	1	B01D53/36
A	EP-A-0 305 720 (RESEARCH INSTITUTE OF PETROLEUM PROCESSING, SINOPEC) * Ansprüche 1,2 *	1-6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			B01D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenamt DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 25 MAI 1992	Erfinder BOGAERTS M. L. M.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung F : Zwischenliteratur		I : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldetermin veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument * : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überstimmendes Dokument	